

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningsskrift nr. 124696**

Int. Cl. C 21 b 13/00 Kl. 18a-13/00

Patentsøknad nr. 1406/69 Inngitt 2.4.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 27.12.1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 23.5.1972

Prioritet begjært fra: 24.6.1968 USA,  
nr. 739.377

---

Midland-Ross Corporation,  
55 Public Square, Cleveland, Ohio, USA.

Oppfinnere: Donald Beggs, 4235 Talwood Lane, Toledo, Ohio og  
John C. Scarlett, 4312 Eastway Street, Toledo,  
Ohio, USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til kontinuerlig reduksjon av jernoksyd.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til kontinuerlig reduksjon av jernoksyd for fremstilling av metallisk jern i fast tilstand, ofte betegnet svampjern. Det har i tidens løp vært utført en rekke undersøkelser og nedlagt meget arbeid for å få utviklet en direkte reduksjonsprosess hvor man kunne anvende faste karbonholdige materialer, brenseloljer eller gassformede brennstoffer som reduksjonskilde. Disse undersøkelser har innbefattet batchprosesser, semikontinuerlige prosesser med cykliske bearbeidingsbetingelser samt kontinuerlige prosesser hvor jernoksyd i form av klumper, pulver eller pellets er blitt behandlet. Skjønt det er gjort meget store anstrengelser i mange forskjellige land har man hittil ikke maktet å utvikle en kommersielt akseptabel prosess, enten av tekniske eller økonomiske årsaker eller begge deler.

Ettersom kvalitetskravene til det ferdige jern og stål stadig er blitt høynet, har man fra jern og stålindustrien fått et stadig økende behov for et høyverdig utgangsmateriale for jern- og stålfremstill-

124696

2

ing. Et nærvar av forurensninger som kobber og tinn i jern og stål-skrap er blitt et stadig økende problem i disse industrier. Metalliserte pellets eller fine partikler fremstilt ved direkte reduksjon av jernoksydpellets eller fine partikler fra jernmalmskonsentrater, er et ideelt utgangsmateriale for elektriske eller oksygentilførte jern- og stållovner, fordi disse konsentrater vanligvis ikke inneholder nevnte forurensninger. Årsaken til at slike metalliserte pellets eller fine partikler ikke i større skala har vært anvendt av disse typer industri-er, har prinsipielt vært at det økonomisk ikke har vært mulig å fremstille metalliserte pellets eller fine partikler med den høye grad av metallisering som er nødvendig for en økonomisk direkte nedsmeltning.

Foreliggende oppfinnelse angår reduksjon av jernoksyd til metallisk jern hvor fersk reduserende gass fremstilles ved en kontinuerlig katalytisk reforming av et gassformet hydrokarbon som f.eks. naturgass, propan eller et annet lettfordampbart hydrokarbon for fremstilling av CO og H<sub>2</sub>, og hvor oksydasjonsmidlet for hydrokarbonreforming er CO<sub>2</sub> og den vanndamp som dannes ved reduksjonsprosessen. Anvendelsen av CO<sub>2</sub> og vanndamp som dannes under reduksjonsprosessen og som er tilstede i avgassene fra denne prosess, som det omformende oksydasjonsmiddel uten en tilsetning av ytterligere luft, oksygen eller damp fra en ytre kilde slik det er vanlig, vil sammen med den kontinuerlige og katalytiske omdanning for fremstilling av en reduserende gass med høyt innhold av H<sub>2</sub> og CO, gi en betydelig fordel ved den direkte reduksjon som igjen resulterer i en optimal varmeeffekt.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til kontinuerlig reduksjon av jernoksyd til metallisk jern i en ovn hvori jernoksydet ved forhøyet temperatur i en reduksjons-sone i ovnen bringes i kontakt med en varm reduserende gass og hvorved en avgass dannes ved reduksjonsreaksjonen, idet den reduserende gass, som omfatter en blanding av CO og H<sub>2</sub>, dannes ved en omdannelsesprosess utført ved en temperatur på minst 815°C og omfattende føring av et hydrokarbon blandet med ett av en blanding av CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O bestående oksydasjonsmiddel gjennom et katalysatorsjikt, kjennetegnet ved at minst 85 volumprosent og fortrinnsvis alt oksydasjonsmiddel som anvendes i omdannelsesreaksjonen skriver seg direkte fra avgassen fra malmreduksjonsprosessen, at den ved omdannelsesreaksjonen dannede reduserende gass føres direkte uten vesentlig temperaturfall til malmreduksjons-sonen, og ved at en avkjølede gass eventuelt føres gjennom det reduserte jernoksyd i et lavere område av ovnen, fjernes ved et midlere område av ovnen og avkjøles og føres tilbake til det lavere område av ovnen.

Det er tidligere kjent ved reduksjon av jern å benytte reduser-

ende gass fremstilt ved omdannelse av et hydrokarbonmateriale, f.eks. i en reaktor med fluidiserte faste stoffer. Fra norsk patent nr. 111 983 er det kjent en fremgangsmåte til reduksjon av jern hvorved det anvendes en reduserende gass som kan være fremstilt ved en katalytisk hydrokarbon-omdannelsesprosess i en reaktor inneholdende et katalysatorsjikt. Ved denne prosess benyttes en betydelig mengde vanndamp fra en ekstern kilde som hovedoksydasjonsmiddel for omdannelsen. En mindre mengde oksydasjonsmiddel tilføres dessuten fra avgassen oppnådd ved malmreduksjonen. Ved foreliggende fremgangsmåte anvendes derimot ingen betydelig mengde oksydasjonsmiddel fra en utenforliggende kilde. I det vesentlige alt oksydasjonsmiddel som skal til for omdannelsesprosessen oppnåes imidlertid fra den reagerte gass fra selve malmreduksjonen. Foreliggende fremgangsmåte er således enklere og mer rasjonell enn de kjente metoder i og med at den også kan drives kontinuerlig, og representerer en gunstig kommersiell prosess sett fra et økonomisk synspunkt.

Ved foreliggende fremgangsmåte anvendes hensiktsmessig et apparat som innbefatter:

- (a) en reduksjonsovn for fast jernoksyd hvor reduksjonen kan skje ved en kontakt mellom oksydet og en reduserende gass,
- (b) anordninger for å ta den reagerte gass ut fra reduksjonsovnen,
- (c) en omdanner eller reformerovn innbefattende et katalysatorsjikt,
- (d) anordninger for å blande et hydrokarbon med i det minste en del av den uttatte reagerte gass,
- (e) anordninger for å tilføre blandingen til nevnte reformerovn, slik at blandingen passerer gjennom katalysatorsjiktet, og
- (f) anordninger for å tilføre den omdannede gass fra katalysatorsjiktet til reduksjonsovnen.

Oppfinnelsen vil fremgå mer detaljert fra den etterfølgende beskrivelse og de vedlagte tegninger hvor:

Fig. 1 er en skjematisk skisse av utstyret og som viser et flow sheet for fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse.

Fig. 2 er et tverrsnitt gjennom en reformerovn anvendt i foreliggende oppfinnelse.

Fig. 3 er et diagram som viser prosessens totale energikrav under varierende driftsbetingelser.

Fig. 4 er et diagram som viser den mengde reduserende gass som er nødvendig i den totale prosess under varierende driftsbetingelser.

Foreliggende fremgangsmåte angår fremstillingen av metalliserte pellets som råstoff for høykvalitetsjern og -stål. Ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte er det også mulig å fremstille metalliserte pellets med et regulert karboninnhold, noe som gjør nevnte pellets ytter-

124696

4

ligere verdifulle som utgangsmateriale for stål- og jernfremstilling. Fremgangsmåten innbefatter en katalytisk reforming eller omdanning av et gassformet hydrokarbon til en varm reduserende gass med et regulert innhold av sterkt reduserende forbindelser ( $H_2$  og  $CO$ ) i forhold til innholdet av oksyderende forbindelser ( $H_2O$  og  $CO_2$ ), noe som ikke bare er viktig med hensyn til prosessens totale effekt, men også fordi det er mulig å oppnå en meget høy grad av metallisering i nevnte pellets innenfor et rimelig tidsrom.

Fig. 1 viser en vertikal masovn 10 med en fødetrakt 12 på toppen gjennom hvilken ovnen tilføres jernoksydpellets 14 eller andre faste klumper inneholdende jernoksyd. Nevnte pellets 14 synker på grunn av tyngdekraften inn i ovnen 10 via fødetrakten 12 gjennom et rør 16. I bunnen av masovnen 10 er det et uttaksrør 18 for nevnte pellets. En uttaksanordning 20 av vanlig type, såsom en elektrisk vibrerende føder er plassert under røret 18 og mottar metalliserte pellets fra dette rør, hvorved man får en langsom nedsynkning av de overliggende pellets i masovnen 10.

I den øvre delen av ovnen 10 er det et system 22 gjennom hvilket varm reduserende gass kan tilføres slik at den strømmes oppover i ovnen i motstrøm til de nedadsynkende pellets 14, hvoretter gassen tas ut av ovnen via rør 24 slik det er angitt ved pilene. Uttaket på tilførselsrøret 16 ligger under inntaket for rør 24, slik at det skapes et rom 26 på toppen av ovnen som gjør at gassen kan strømme fritt ut fra pelletshaugen og strømme fritt bort til uttaksrøret.

Et lukket system 27 i den nedre del av ovn 10 er tilveiebragt for å kjøle nevnte pellets før de tas ut og innbefatter en indirekte kjøler 28, en sirkulerende gassvifte 30, et gassinntak 32 og et gassuttak 34. Viften 30 er plassert i inntaksrøret 31 som leder fra kjøleren 24 til gassinntaksrøret 32 som er en gassfordelingsanordning plassert inne i ovnen 10. Gassuttaksanordningen 34 er plassert over gass-tilførselsanordningen 32 og tilknyttet kjøler 28 via rør 33.

For å få fremstilt varm reduserende gass anvender man en reformerovn 38 med brennere 40, en pipe 42 samt en rekke varmevekslende katalysatorrør 44 (bare ett er vist), og disse rør oppvarmes fra yttersiden. Den reduserende gass strømmes fra katalysatorrørene 44 til system 22 gjennom rør 46, som inneholder en gassanalysatoranordning 47.

Den reagerte gass forlater ovnen 10 via rør 24 og går derfra til en kjøler-vasker 60 hvor gassen blir avkjølt og vasket ren for støv. Skjønt denne kjøler og vasker 60 kan være av enhver

vanlig type, så er den foretrukne type en direkte kontaktvannavkjøler, såsom et pakket tårn hvor gassen strømmes oppover mens det avkjølede vann strømmes nedover. Når den reagerte gass forlater rør 24 vil dens duggpunkt være betydelig høyere enn for den herskende kjølevannstemperatur, og det er ønskelig for den termale effekt å kondensere så mye vanndamp fra gassen som mulig. Et pakket motstrømsårn er meget effektivt for å oppnå dette resultat, ettersom gassen meget lett kan avkjøles til nesten henimot avkjølingsvannets temperatur.

Størstedelen av den avkjølte reagerte gass fra kjøler/vasker 60 føres til en gasskompressor 62 via rør 64. Naturlig gass, propan eller andre hydrokarbonholdige brennstoffer i gassform tilveiebragt via en kilde 66 blandes i en blander 68 med den avkjølte reagerte gass som kommer fra kompressor 62. Den mengde hydrokarboner som tilsettes reguleres via ventil 65 som igjen reguleres av gassanalyseanordning 47, og virker slik at den regulerer CO<sub>2</sub>-innholdet (eller en annen bestanddel) i den gass som forlater katalysatorrørene 44. En inert renssegass er tilveiebragt for oppstart og avslutning. En fremgangsmåte for å oppnå denne rensende gass som bare er nødvendig med visse jevne mellomrom og da i relativt små mengder, er å ta ut og avkjøle en del av forbrenningsproduktene som utvikles i ovn 38 av brennerne 40. Dette kan oppnås via ledning 69 hvori det er plassert en kjøler 71 og en ventil 70.

Rør 72 gir kommunikasjon mellom rør 64 og brennerne 40, og gjennom dette rør strømmes resten av den avkjølte og vaskede gass til brennerne for der å bli anvendt som brennstoff sammen med det tilførte brennstoff. I rør 72 er det plassert en utluftningsventil 73, en kontrollventil 74 samt et trykksfølsomt element 76. Brennverdien for den avkjølte og reagerte gass som tilføres brennerne 40 er ikke tilstrekkelig til å oppfylle varmebehovet i ovn 38. Supplerende brennstoff som kan være ethvert egnet tilgjengelig brennstoff såsom olje eller naturlig gass, tilføres fra en supplerende kilde 78, som er forbundet med ledning 72 via ledning 79 som er utstyrt med en reguleringsventil 81.

Forbrenningsluft for brennerne 40 i ovn 38 tilføres ved en egnet vifte 80. Ovnen 38 opereres vanligvis ved temperaturer varierende fra 980 - 1030°C. Ved disse ovnstemperaturer kan det være økonomisk å tilveiebringe en regeneratorovn 82 for å forvarme

## 124696

forbrenningsluften til brennerne 40, f.eks. til en temperatur av størrelsesorden 425 - 760°C, f.eks. ved en varmeveksling med de varme forbrenningsgasser som forlater ovn 38 via rør 42. Denne forvarmede luft føres til brennerne 40 via rør 84 og vil nedsette den mengde supplerende brennstoff som er nødvendig å tilføre fra en kilde 78. Regeneratorovn 82 er utstyrt med et rør 86 hvorigjennom forbrenningsgassene kan slippes ut i atmosfæren.

Mengden supplerende brennstoff fra kilde 78 blir automatisk regulert av reguleringsventil 81 plasert i linjen 79 som igjen står under kontroll av et reguleringsselement 90 plasert i ovn 38. Vanlig utstyr for regulering av forholdet mellom luft og brennstoff er ikke vist, men anvendes for å regulere strømmen av forbrenningsluft til brennerne 40 i forhold til strømmen og kaloriinnholdet i den reagerte gass og det supplerende brennstoff som tilføres nevnte brennere.

Hvis den reagerte gass i rør 24 ikke har for høyt innhold av støv, så kan den gassdel som føres til brennerne 40 i nevnte ovn gå utenfor kjøler/vasker 60 slik det er angitt ved ledning 72', vist stiplet. Brennerne 40 kan tolerere visse mengder støv, mens den reagerte gass som tilføres rørene 44 bør være så støvfri som praktisk mulig, for derved å unngå en tiltetning av katalysatorsjiktet.

Fig. 2 viser en detalj av en foretrukken utførelse av omdannings- eller reformerovnen 38, hvor en blandeanordning 92 er festet ved egnede anordninger til den nedre enden av katalysatorrør 44. Nevnte rør er fremstilt av en varmeresistent legering, fortrinnsvis av en kvalitet som kan anvendes i temperaturområdet fra 926 - 1030°C. For å forvarme blandingen til reformingstemperaturen kan gassinntaksenden i rør 44 som på tegningen er vist i bunnen, men som kan plaseres på toppen av røret hvis dette er ønskelig, pakket med et ikke-katalytisk ildfast materiale 94 på et egnet underlag 96. Ovenfor det ildfaste materialet 94 er det et sjikt av en katalysator 98, vanligvis en nikkelbærende katalysator. Ved uttaksenden av katalysatorrøret 44 er det innsatt en varmeresistent legering 100 som er foret med en isolasjon 102 som tjener til å redusere varmetapet ved enden av røret. Rør 46 er festet til legering 100 og transporterer varm reduserende gass til ovn 10. Rør 46 er også fortrinnsvis foret med et isolerende materiale 104 for å redusere varmetapene.

124696

Temperaturen på den varme reduserende gass idet denne forlater katalysatorrørene 44 vil vanligvis være fra 110 til 165°C høyere enn det som er foretrukket for drift i ovn 10. For å avkjøle den reduserende gass til en regulert temperatur før denne tilføres ovn 10, blir en del av den avkjølte reagerte gass fra rør 64 blandet med den varme reduserende gass fra 46 ved hjelp av et kontrollsystem 48 bestående av et rør 50, en vifte 52, en gassströmreguleringsventil 54 som reagerer på signaler fra et temperaturfølsomt element 56. Skjønt man også kan anvende andre anordninger for å regulere temperaturen på den reduserende gass som kommer inn i reduksjonsovnene uavhengig av temperaturen på den gass som forlater katalysatorrørene, så er ovennevnte arrangement foretrukket. Resirkuleringen i ovn 10 av en del av den avkjølte reagerte gass tjener til å bedre prosessens totale varmeeffekt. Den avkjølte reagerte gass har brukbare reduserende egenskaper ettersom den er opparbeidet med hensyn til CO og H<sub>2</sub>-innhold ved utkondensasjonen av noe vanndamp i kjøler/vasker 60.

For oppstartning blir ovn 38 oppvarmet til driftstemperaturen med luft fra vifte 80 og brensel fra kilde 78, og ovn 10 blir fylt med kalde oksydpellets. Forbrenningsproduktene fra ovn 38 taes ut via ledning 69, avkjøles i varmeveksler 71 og føres inn i blander 68. Kompressor 62 startes deretter, og hele systemet renses ved luft ved å åpne ventil 73 i rør 72. Etter rensing blir gassformet hydrokarbon gradvis tilført blanderen 68 og reformingen blir startet idet man anvender CO<sub>2</sub> og residual vanndamp fra forbrenningsproduktene som oksydasjonsmidler. Etterat nevnte pellets i reduksjonsovnene er blitt oppvarmet og begynt å bli redusert, vil CO<sub>2</sub> og vanndamp bli dannet i reduksjonsovnene, hvorefter strømmen av forbrenningsprodukter til blander 68 gjennom ledning 69 blir slått av. Når den reagerte gass fra reduksjonsovnene har oppnådd et tilfredsstillende kaloriinnhold til at den kan brennes i reformerovnen, blir ventil 73 i rør 72 lukket mens ventil 74 blir åpnet.

Hydrokarbonet som tilføres blander 68 fra kilde 66 blir omdannet i katalysatorrør 44 til CO og H<sub>2</sub> ved en reaksjon med CO<sub>2</sub> og residual vanndamp i den avkjølte reagerte gass som tilføres blander 68 fra kompressor 62. Den mengde hydrokarboner som tilføres bør fortrinnsvis være nær, men ikke overstige den mengde som er nødvendig for en stökiometrisk reaksjon med CO<sub>2</sub> og vanndamp i

**124696**

den avkjølte reagerte gass. Mengden avkjølt reagert gass som tilføres fra kompressor 62 blir regulert i et forønsket forhold. Likeledes blir hydrokarbonstrømmen regulert slik at man opprettholder det forønskede forhold med hensyn til strømmen av avkjølt, reagert gass.

Hovedmengden av de oksydasjonsmidler som er nødvendige for omdanningen blir således tilført ved hjelp av jernoksydpellets. Under oppstartingen virker vifte 80 som opprinnelig kilde for oksydasjonsmiddel, men etterat reduksjonen av pellets har startet og ventil 70 er lukket, kommer de nødvendige oksydasjonsmidler fra nevnte pellets.

Den varme reduserende gass som består av CO og H<sub>2</sub> fremstilt i ovn 38 føres via rør 46 til system 22 og derfra inn i ovn 10 hvor den tjener til å oppvarme og redusere nevnte pellets. Temperaturen på den reduserende gass holdes fortrinnsvis mellom 705 og 790°C ved hjelp av reguleringsystem 48 for derved å unngå en sammenklebning av de metalliserte pellets. Den reduserende gass reagerer med de tilstedeværende jernoksydpellets, hvorved disse metalliseres samtidig som det fremstilles CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O. Den reagerte gass som stadig inneholder betydelige mengder H<sub>2</sub> og CO, forlater ovnen via rør 24 og føres til vasker/kjoler 60. Vasker 60 fjerner den vesentlige del av vannet og støvet fra den reagerte gass. Hovedmengden av den vaskede gass føres via vifte 62 til blander 68 hvor den blandes med hydrokarbon fra kilde 66. Blandingen føres deretter gjennom de oppvarmede katalysatorrør 44 hvor CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O reagerer med hydrokarbonet for fremstilling av ny reduserende gass for ovnen. Man får således tilveiebragt et lukket system hvor det oksydasjonsmiddel som er nødvendig for å reagere med hydrokarbonet til ny reduserende gass, blir tilført fra jernoksydet som blir redusert, uten at det er nødvendig med en ytterligere kilde for oksydasjonsmidler.

Forholdet reduksjonsmidler (CO pluss H<sub>2</sub>) til oksydasjonsmidlet (CO<sub>2</sub> pluss H<sub>2</sub>O) blir fortrinnsvis holdt på 9 : 1 eller større ved hjelp av gassanalyseanordning 67 som tjener til å regulere strømmen av hydrokarboner til blander 68.

Under hydrokarbonreformingen danner hver liter CO<sub>2</sub> som reagerer med karbon i hydrokarbonet to liter CO, og hver liter vanddamp som reagerer med karbonet i hydrokarbonet frembringer en liter CO og en liter H<sub>2</sub>. I tillegg til denne volumutvidelse blir



hydrogenradikalet i hydrokarbonet omdannet til  $H_2$  som gir en ytterligere volumutvidelse.

Det er således betydelig større gassvolum som forlater katalysatorrørene via rør 46 enn det som tilføres katalysatorrørene fra blander 68.

Under reduksjonsreaksjonene som finner sted i ovn 10 underkastes de reduserende gasser ingen volumforandring før de går ut rør 24. Således vil hver liter  $CO_2$  som reagerer med jernoksyd frembringe en liter vanddamp. Ettersom ovn 10 i alt vesentlig er lukket ved rør 16 og rør 12, vil de gassvolum som forlater ovnen via rør 24 i alt vesentlig være de samme som kommer inn i ovnen via rørsystem 46.

I kjøler/vasker 60 vil den reagerte gass få en betydelig volumminskning pga. at mesteparten av vanddampen blir kondensert. Denne volumminskning er imidlertid betydelig mindre enn den volumutvidelse som skjer under reformingen i katalysatorrør 44. Det er således et overskudd av avkjølt reagert gass i rør 64 i forhold til det som behandles av kompressoren 62. Dette overskudd av gass anvendes som brennstoff i brennerne 40 for tilveiebringelse av varme til reformovnen 38, og som tjener til å tilveiebringe en vesentlig del av den varme som er nødvendig for katalysatorrørene 44. Det er således foretrukket å anvende hele overskuddet av den avkjølte reagerte gass. For å oppnå dette blir det gasstrykkfølsomme element 76 anvendt for å utløse gassreguleringsventil 74 i overskuddsrøret 72, som leder vekk fra rør 64, slik at det automatisk blir et mottrykk i rør 64. Dette mottrykksreguleringsystem påvirker minst tre driftsbetingelser: For det første vil kompressor 62 drives med et positivt gasstrykk på inntaksenden noe som bedrer dens pumpeeffekt, for det annet vil ovn 10 opereres med et positivt gassstrykk i kammer 26, noe som hindrer at luft lekker inn i systemet via pelletstilføringsrør 16. For det tredje vil ethvert overskudd av avkjølt reagert gass strømme til brennerne 40 via rør 72 pga. det regulerte positive trykk i dette rør.

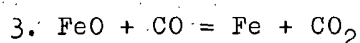
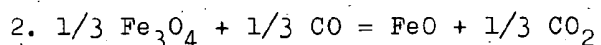
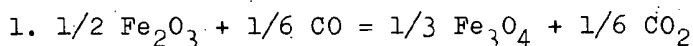
Fig. 3 viser det totale brennstoffbehov for den totale prosess som en funksjon av forholdet mellom reduksjonsmidlet ( $CO$  pluss  $H_2$ ) til oksydasjonsmidlet ( $CO_2 + H_2O$ ) i den reduserende gass. Det totale brennstoffbehov er uttrykt i Btu pr.pund metallisk jern fremstilt i reaksjonsovnen, basert på en omdanning av høykvalitets hematittjernoksydpellets til høymetalliserte pellets. Diagrammet

## 124696

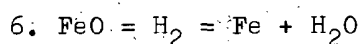
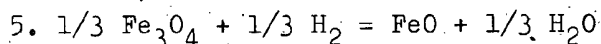
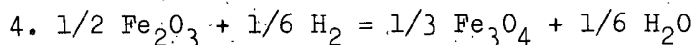
viser den fordel man oppnår ved å anvende en reduserende gass med et forhold som er høyt mellom reduksjonsmidler og oksydasjonsmidler. Det kan bemerkes at ved et forhold mellom reduksjonsmidler og oksydasjonsmidler på ca. 9 : 1, stiger kurven brått oppover.

På fig. 4 er den mengde reduserende gass som må tilføres prosessen pr. pund metallisk jern fremstilt vist som en funksjon av forholdet reduksjonsmidler til oksydasjonsmidler i den reduserende gass. Den mengde reduserende gass som må tilføres for prosessen påvirker i betydelig grad størrelsen på ovn 38, størrelsen på ovn 10 og den mengde energi som må tilføres kompressor 62 som i virkeligheten driver prosessen.

En direkte reduksjon av hematitt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) til metallisk jern (Fe) med karbonmonoksyd og hydrogen finner sted i trimm ved de følgende reaksjoner, som alle er basert på et mol jern:



og



I enhver praktisk direkte reduksjonsprosess kan reduksjonsmidlene CO og/eller  $\text{H}_2$  i den reduserende gass ikke reageres fullstendig i reduksjonsovn, fordi oksydasjonsmidlene  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  dannes etterhvert som reduksjonen skjer. Slutt punktet for anvendelsen av det tilgjengelige CO og/eller  $\text{H}_2$  i reduksjonen er definert ved et likevektsforhold mellom CO til  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2$  til  $\text{H}_2\text{O}$ . Dette forhold kan bestemmes eksperimentelt eller ved beregning ut fra kjente termodynamiske data. Som et eksempel kan nevnes at likevektsforholdene for ligningene (1) til og med (6) ovenfor er følgende ved  $760^\circ\text{C}$ :

$$1. \text{CO}/\text{CO}_2 = 1 \times 10^{-5}$$

$$2. \text{CO}/\text{CO}_2 = 0,62$$

$$3. \text{CO}/\text{CO}_2 = 1,65$$

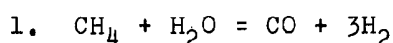
og

124696

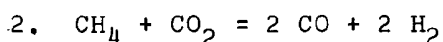
4.  $H_2/H_2O = 1,4 \times 10^{-5}$
5.  $H_2/H_2O = 0,70$
6.  $H_2/H_2O = 2,0$

I en reduksjonsovn av motstrømstypen og hvor ovnen er utformet for en oppholdstid varierende fra tre til fire timer for de faste stoffer i reduksjonssonen såvel som utmerket kontakt mellom gasser og faste stoffer, kan ovennevnte reaksjoner i alt vesentlig skje til likevekt. Diagrammene på fig. 3 og 4 er basert på at reaksjonene skjer til likevekt i reduksjonsovnen, og ved at man anvender typisk naturgass med høyt innhold av metan som kilde for det gassformede hydrokarbon til reformerovnen. Diagrammene er videre basert på en sunn innsikt med hensyn til størrelsen og utformingen på de store komponenter som er vist på fig. 1, såsom ovnen 10, reformerovnen 38 og varmeveksleren 82.

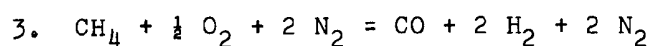
I forbindelse med vanlig gassformet hydrokarbonreforming er damp meget anvendt som oksydasjonsmiddel. I foreliggende fremgangsmåte blir  $CO_2$  brukt som det prinsipielle oksydasjonsmiddel. Reforming med damp ( $H_2O$ ) er meget endotermisk. En reforming med  $CO_2$  er enda mer endotermisk, mens en reforming med luft er langt mindre endotermisk. De følgende reaksjonsligninger er velkjente og basert på det gassformede hydrokarbon metan ( $CH_4$ ) som er det prinsipielle hydrokarbon i naturgass:



\* Endotermisk varme er  $3.106 \text{ kcal/m}^3$  omdannet  $CH_4$



\* Endotermisk varme er  $3.533 \text{ kcal/m}^3$  omdannet  $CH_4$



\* Endotermisk varme er  $917 \text{ kcal/m}^3$  omdannet  $CH_4$ .

\* Den endotermiske varme er basert på en  $25^\circ C$  blanding og en omdannet gass ved  $870^\circ C$ .

Ved en katalytisk omdanning eller reforming av gassfor-

## 124696

mede hydrokarboner med damp er det meget vanlig å anvende et damp/hydrokarbonforhold som ligger betydelig over de stökiometriske forhold for derved å unngå en karbonavsetning og en etterfølgende fysisk nedbrytning av katalysatoren. En omdanning eller reforming med et betydelig overskudd av oksydasjonsmidler frembringer en omdannet gass med et relativt lavt forhold mellom reduksjonsmidler og oksydasjonsmidler. En slik gass kan ikke anvendes for direkte reduksjon av jernoksyd til metallisk jern med særlig høy varmeeffekt. For å kunne omdanne et gassformet hydrokarbon med damp samtidig som man vil ha fremstilt en gass med et høyt forhold mellom reduksjonsmidler og oksydasjonsmidler, har det vært vanlig praksis å tilsette luft eller oksygen til den blanding som skulle omdannes, noe som ble gjort for å senke kravet til den endotermiske varme.

I tillegg til at man har utviklet den fremgangsmåte som er vist på fig. 1, har man funnet og utviklet prosessanordninger og apparater for å kunne utføre en kontinuerlig katalytisk omdanning eller reforming av et gassformet hydrokarbon for fremstilling av en omdannet gass med et høyt forhold mellom reduksjonsmidler og oksydasjonsmidler ved at man anvender den  $\text{CO}_2$  og vanddamp som er tilstede i den reagerte avgass fra reduksjonsprosessen, som oksydasjonsmiddel for omdanningen eller reformingen.

Den første prosessparameter som er viktig med hensyn til omdanningen av den reagerte gass fra reduksjonsprosessen er at den blanding som skal omdannes, bør forvarmes til en temperatur på minst ca.  $815^\circ\text{C}$  før den kontaktes katalysatoren for derved å beskytte den sistnevnte mot karbonavsetning. Den blanding som skal forvarmes og deretter omdannes vil inneholde større mengder  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  samt mindre mengder  $\text{H}_2\text{O}$  samt det gassformede hydrokarbon.

Når man forvarmer en slik blanding vil det tilstedeværende  $\text{CO}$  lett kunne brytes ned og avsette karbon i temperaturområdet fra ca.  $315 - 650^\circ\text{C}$  ved den velkjente ligning:  $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ . I tillegg til dette kan hydrokarbonet underkastes termal cracking for avsetning av karbon og frigjøring av  $\text{H}_2$  ved temperaturer over ca.  $650^\circ\text{C}$ . For at forvarmingen skal skje uten særlig brysom karbonavsetning, har man funnet at den varmeveksler som anvendes for forvarmingen, bør være fremstilt av et ildfast materiale som er ikke-katalytisk både overfor  $\text{CO}$ -nedbrytning og den termale cracking av hydrokarboner. Nedsmeltet aluminiumoksyd som ildfast materiale

har vist seg meget godt egnet. Man antar at de fleste metalloksyder som ikke lar seg redusere til metallisk tilstand av CO eller H<sub>2</sub> under de anvendte driftsbetingelser vil være godt egnet i så henseende, og som eksempler kan nevnes magnesiumoksyd, silisiumoksyd og kromoksyd.

En annen prosessparameter som er viktig med henvisning til omdannelsen av den reagerte gass, er at katalysatoren bør holdes på en temperatur på minst ca. 815°C for å unngå en fysisk nedbrytning pga. karbonsetning i katalysatorporene. Ettersom et katalysatorsjikt ikke er en særlig god varmeleder, og omdannelsesreaksjonen med CO<sub>2</sub> som det prinsipielle oksydasjonsmiddel er sterkt endotermisk, vil det indre av katalysatorsjiktet i røret ha en langt lavere temperatur enn veggen. Med henvisning til fig. 2 har man funnet at med et rør 44 med en indre diameter på 20 cm og med en katalysatorklump 98 varierende fra 2,5 til 3,7 cm, bør oven 38 opereres med en temperatur på ca. 983 - 1090°C for å holde en rørveggtemperatur varierende fra 926 - 1037°C for å unngå en katalysatornedbrytning i rørets kjerne. Med et noe mindre rør kan disse temperaturer reduseres noe.

Den foretrukne katalysatorklump 98 er en som har både god varmeledningsevne og god porøsitet. Höyren aluminiumoksyd impregnert med fra 5 - 10 % nikkel er den foretrukne type katalysator.

For den totale prosess på fig. 1 er i nedenforstående avsnitt gitt en representativ gassanalyse på våtvolumbasis for den varme reduserende gass, den reagerte avgass fra reduksjonsovn, den avkjølte og vaskede reagerte gass samt den blanding som tilføres katalysatorrørene. Disse analyser er basert på data oppnådd ved å anvende en høymetanrik naturgass som det gassformede hydrokarbon. For dette formål er hydrokarbonet før det ble omdannet uttrykt som metan. I tabellen er det tilsvarende sted på fig. 1 angitt.

	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	*N <sub>2</sub>
Blanding til katalysatorrør (i blander 68)	26,6	36,6	15,3	19,0	0,8	0,0	1,7
Reduserende gass (i rør 46)	46,2	48,8	0,2	1,8	1,2	0,0	1,8
Reagert gass (i rør 24)	27,1	37,4	0,4	19,4	14,0	0,0	1,7
Avkjølt reagert gass (i rør 64)	31,2	43,1	0,5	22,3	0,9	0,0	2,0

\* Ikke målt - oppnådd ved beregning.

## 124696

Med 46.2 % CO, 48.8 % H<sub>2</sub>, 1.8 % CO<sub>2</sub> og 1.2 % H<sub>2</sub>O i ovennevnte reduserende gass vil forholdet på reduksjonsmidler til oksydasjonsmidler være ca. 32 : 1. Varme-verdien for den reagerte gass er ca. 1.896 kcal/m<sup>3</sup>. Varme-verdien for den opparbeidede avkjølte reagerte gass er ca. 2.189 kcal/m<sup>3</sup>. Disse data ble oppnådd under en vinterdrift ved en kjølevannstemperatur på ca. 4.4°C i kjøler/vaskeren, noe som gir et meget lavt residualt H<sub>2</sub>O-innhold i den avkjølte reagerte gass. Med varmere vann i kjøleren/vaskeren vil H<sub>2</sub>O-innholdet i den avkjølte reagerte gass selvfølgelig være tilsvarende større.

Ut fra hensyn både til prosessens totale energieffekt og på grunn av reformingen, er det ønskelig å unngå en betydelig fortykning av CO og H<sub>2</sub>-innholdet i den reagerte gass, noe som vil skje hvis et oksydasjonsmiddel som luft fra en ytre kilde tilsettes i betydelige mengder til den blanding, som skal omdannes. Med hensyn til varmeeffekten kan det sies at jo større prosentvis innhold av CO og H<sub>2</sub> i den blanding som skal omdannes, jo mindre mengde hydrokarboner må tilsettes til blandingen for å frembringe en gitt mengde varm omdannet gass med et gitt CO og H<sub>2</sub>-innhold. Med hensyn til selve omdanningen eller reformingen vil det være slik at jo større forholdet H<sub>2</sub> til hydrokarbon er i den blanding som skal omdannes, jo mindre risiko vil det være for en karbonavsetning på katalysatoren. Hydrogen i den blanding som skal omdannes motvirker en eventuell varmekraking av hydrokarboner til karbon og hydrogen når blandingen oppvarmes.

Skjønt det er uønsket å tilsette oksydasjonsmidler fra ytre kilder til en blanding som skal omdannes, så er fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse vært drevet meget godt med en lufttilsetning i mengder på opptil 15 volumprosent. En mindre mengde damp kan også tilsettes hvis det er ønskelig å øke H<sub>2</sub> til CO forholdet i den omformede gass.

Den kontinuerlige omdannings- eller reformingsprosess som er beskrevet her sikrer stabile betingelser, noe som er viktig ikke bare for et langt katalysatorliv, men også muliggjør en meget nøyaktig regulering av den omdannede gass' kvalitet, spesielt med henvisning til forholdet mellom reduksjonsmidler og oksydasjonsmidler.

Med hensyn til jernoksydreduksjonsfasen i foreliggende fremgangsmåte ble en rekke laboratorieforsøk utført i en reduksjonsovn av den typen som er vist på fig. 1. Hematittoksydpellets frem-

stilt fra høykvalitets jernmalm og med en diameter varierende fra 9 til 15 mm ble anvendt i disse forsök. Man fant at en reduksjonstemperatur på ca. 780°C var foretrukket, ettersom man ved en temperatur på 815°C fant en viss tendens til at nevnte pellets klebet seg sammen og dannet klumper som motvirket den frittflytende nedsenkning av pelletsmengden i ovnen. Ved en reduksjonstemperatur på 780°C og med kalde oksydpellets tilsatt ovnen fant man en oppholdstid for nevnte pellets i ovnen på fire timer å være godt egnet for fremstilling av pellets med et metallinnhold fra 95 - 97 % (dvs. at fra 95 - 97 % av det totale jern var tilstede som metallisk jern). Höymetalliserte pellets ble fremstilt med varierende mengder karbon ved å variere forholdet mellom reduksjonsmiddel og oksydasjonsmiddel i den varme reduserende gass. Dette forhold kan reguleres ved å regulere forholdet mellom hydrokarboner til oksydasjonsmidler i den blanding som skal omdannes. Med et forhold mellom reduksjonsmiddel og oksydasjonsmiddel på ca. 50 : 1, fikk man pellets med et innhold på ca. 2,0 % karbon. Med et forhold på ca. 20 : 1 fikk man pellets inneholdende ca. 0,5 % karbon. Med et forhold på 9 : 1 var karboninnholdet i alt vesentlig null. I tillegg til å regulere forholdet mellom reduksjonsmiddel og oksydasjonsmiddel i den varme reduserende gass, kan en regulert mengde gassformet hydrokarbon tilsettes den varme reduserende gass før denne føres inn i ovnen, for derved å få det forönskede karboninnhold i de metalliserte pellets.

Man antar det er önskelig å ha tilstrekkelig karbon i de metalliserte pellets til at det residuale jernoksyd i nevnte pellets blir redusert til metallisk jern når nevnte pellets blir nedsmeltet. Karbon i nevnte pellets synes å reagere meget effektivt med det residuale jernoksyd under nedsmeltingen. Under nedsmelting av ca. 20 tonn 96 % metalliserte pellets inneholdende ca. 1,5 % karbon i en elektrisk lysbueovn fant man at ca. 99 % av det totale jern i nevnte pellets var tilstede i det fremstilte stål. Karbonet i disse pellets var tilstede dels som fritt karbon i porene og delvis som jernkarbid.

Den totale reduksjonsprosess slik den er vist på fig. 1 er blitt beskrevet med henvisning til reduksjons av jernoksydpellets i en reduksjonsovn av masövnstypen, men den totale prosess er imidlertid også anvendbar overfor andre typer jernoksyd såsom klumper eller fint materiale, og i forbindelse med andre typer reduksjons-

## 124696

utstyr såsom transportørovnere og celler med fluidiserte sjikt, hvor den reagerte gass kan oppsamles og resirkuleres uten særlig stor luftfortynning.

Fordelene ved den foreliggende oppfinnelse er at man får tilveiebragt en økonomisk fremgangsmåte for å redusere jernoksydet til metallisk jern, man får tilveiebragt en forbedret fremgangsmåte for å omdanne jernoksydpellets til metalliserte pellets ved å anvende en katalytisk omdanning av et gassformet hydrokarbon hvorved man oppnår en total varmeeffekt som hittil ikke tidligere er oppnådd. Oppfinnelsen tilveiebringer videre en fremgangsmåte for en katalytisk omdanning av et gassformet hydrokarbon til en varm gass med et høyt reduserende potensial og med et regulert forhold mellom reduksjonsmidler og oksydasjonsmidler hvorved man oppnår optimal termal effekt. Videre tilveiebringer oppfinnelsen en forbedret reduksjonsprosess for reduksjon av jernoksyd til metallisk jern hvor et gassformet hydrokarbon blir omdannet til CO og H<sub>2</sub> ved å anvende det oksygen som fjernes fra jernoksydet i form av CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O som oksydasjonsmiddel under omdanningen av hydrokarbonet. Videre tilveiebringer oppfinnelsen en forbedret reduksjonsprosess for omdannelse av jernoksydpellets til høymetalliserte pellets hvor karboninnholdet i nevnte metalliserte pellets reguleres til et ønsket nivå ved å regulere forholdet mellom reduksjonsmidler og oksydasjonsmidler i den reduserte gass.

### P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til kontinuerlig reduksjon av jernoksyd til metallisk jern i en ovn hvori jernoksydet ved forhøyet temperatur i en reduksjonssone i ovnen bringes i kontakt med en varm reduserende gass og hvorved en avgass dannes ved reduksjonsreaksjonen, idet den reduserende gass, som omfatter en blanding av CO og H<sub>2</sub>, dannes ved en omdannelsesprosess utført ved en temperatur på minst 815°C og omfattende føring av et hydrokarbon blandet med ett av en blanding av CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O bestående oksydasjonsmiddel gjennom et katalysatorsjikt, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst 85 volumprosent og fortrinnsvis alt oksydasjonsmiddel som anvendes i omdannelsesreaksjonen, skriver seg direkte fra avgassen fra malmreduksjonsprosessen, at den ved omdannelsesreaksjonen dannede reduserende gass føres direkte uten vesentlig temperaturfall til malmreduksjonssonen, og ved at en avkjøleende gass eventuelt føres gjennom det reduserte jernoksyd i et lavere område av ovnen, fjernes ved et midlere område av ovnen og avkjøles og føres tilbake til det lavere område av ovnen.

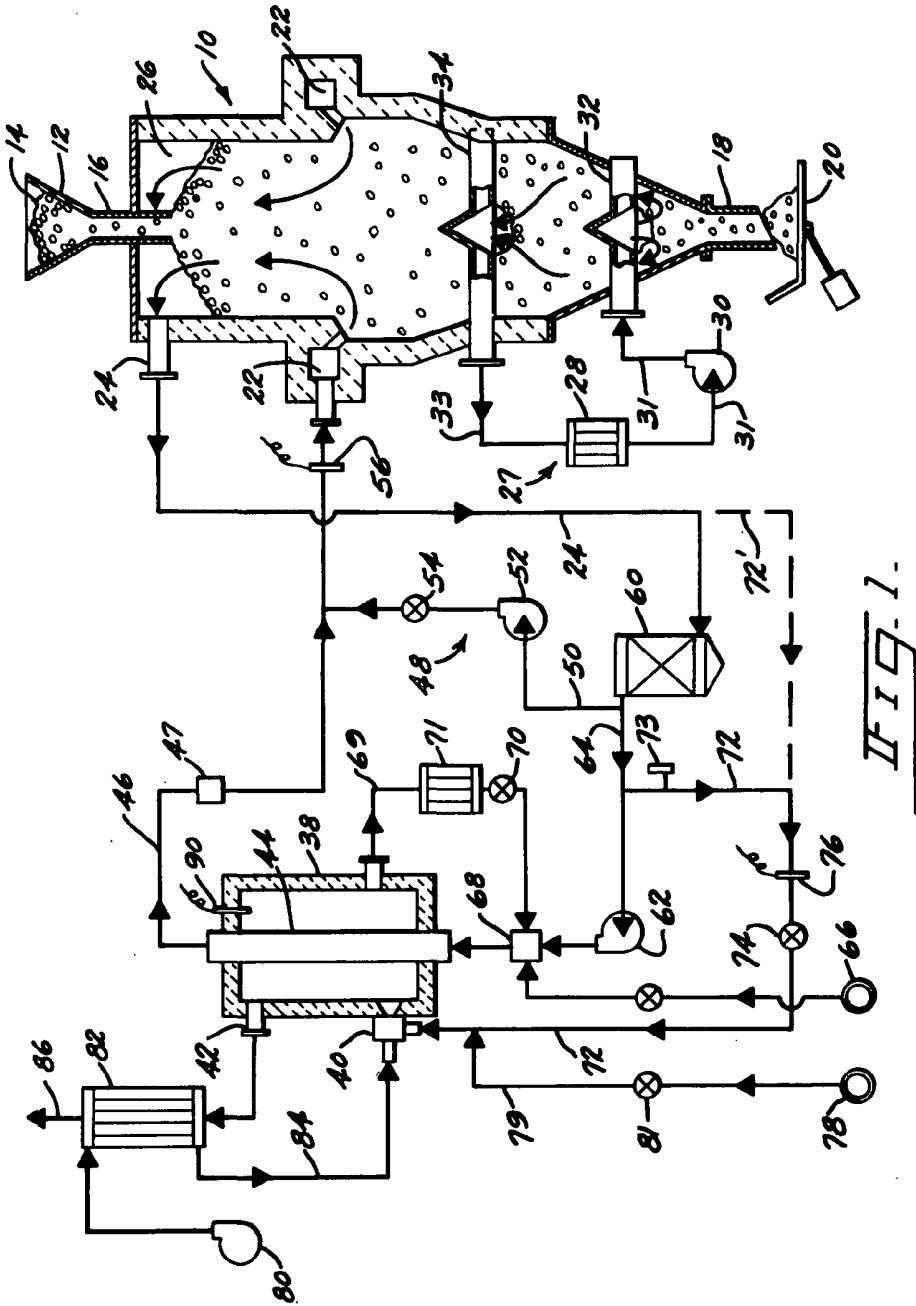


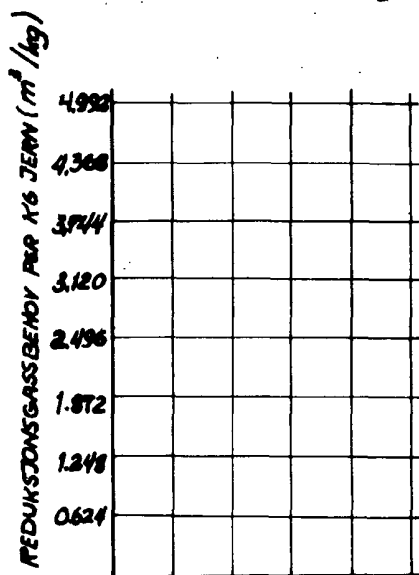
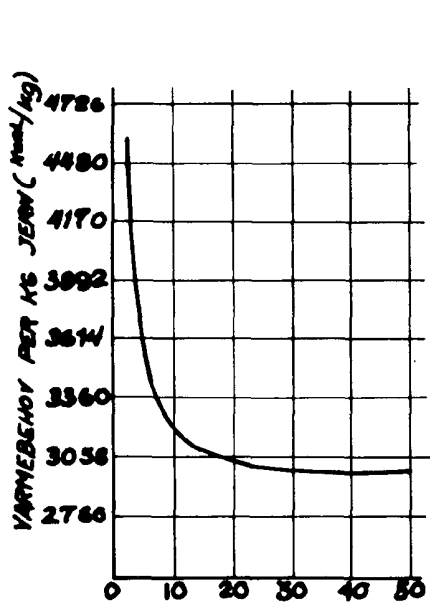
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatorsjiktet oppvarmes indirekte.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet mellom blandingen av reduksjonsmidler ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) og blandingen av oksydasjonsmidler ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) i den reduserende gass er minst 9:1.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at et gassformig hydrokarbon tilsettes til den reduserende gass før den tilføres til jernoksydet.
5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen av hydrokarbon og et oksydasjonsmiddel oppvarmes ved å føres gjennom ikke-katalytiske omgivelser før den føres til katalysatorsjiktet.
6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at avgassen avkjøles til en temperatur under dens duggpunkt før den blandes med hydrokarbonet.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 111.983  
Fransk patent nr. 1.315.915  
Svensk patent nr. 214.789 (18a-13/00)  
U.S. patent nr. 2.989.396 (kl. 75-26)

124696





FORHØLDET REDUKTJONSMIDLER (CO+H<sub>2</sub>) TIL OKSIDATIONSMIDLER (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) I VARN REDUSERENDE GASS

FIG. 3.

FIG. 4.

